

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000211262  
PUBLICATION DATE : 02-08-00

APPLICATION DATE : 28-01-99  
APPLICATION NUMBER : 11019469

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI MOTOAKI;

INT.CL. : B41N 1/14

TITLE : HEAT-SENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithographic printing plate of a high printing durability and a high dimensional precision, and at the same time, supply a lithographic printing original plate by which a printed article of a clear image without greasing can be obtained, at a low cost by making a micro capsule outer shell contain an additional polymerizing functional group.

SOLUTION: In this heat-sensitive lithographic printing original plate having a recording layer containing a microcapsulated lipophilic component, which is converted into an image section by heat, and a hydrophilic binder polymer, and a supporting body; an additional polymerizing functional group is provided on the wall material of the microcapsule. Then, the addition polymerizing functional group is formed by a carbon-carbon double bond, and the carbon-carbon double bond is formed of at least one kind of an acrylic group, a methacrylic group and an allyl group, and at the same time, the additional polymerizing functional group is made either one of an epoxy group and a glycidyl group. Also, the wall material of the microcapsulated lipophilic component is formed of a urea-urethane structure. In addition, as a material for the urethane-urea wall material, an isocyanate compound of three functions or more, is used.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-211262

(P2000-211262A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 41 N 1/14

識別記号

F I

B 41 N 1/14

マーク(参考)

2 H 114

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全15頁)

(21)出願番号 特願平11-19469

(22)出願日 平成11年1月28日(1999.1.28)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 井出 陽一郎

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業  
株式会社内

(72)発明者 高橋 源昭

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業  
株式会社内

Fターム(参考) 2H114 AA04 AA14 AA22 AA24 BA01

DA04 DA52 DA73 DA78 EA01

EA03 EA06 GA34 GA38

(54)【発明の名称】 感熱平版印刷原版

(57)【要約】

【解決手段】 热により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する記録層と、支持体と、を有する感熱平版印刷原版において、該マイクロカプセルの壁材が付加重合性官能基を有することを特徴とする感熱平版印刷原版。

【効果】 本発明によって画像耐刷性が高く、しかも製版工程での現像が不要な平版印刷版、およびそれを製造可能な平版印刷原版を提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 热により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する記録層と、支持体と、を有する感熱平版印刷原版において、該マイクロカプセルの壁材が付加重合性官能基を有することを特徴とする感熱平版印刷原版。

【請求項2】 付加重合性官能基が炭素-炭素二重結合である請求項1記載の感熱平版印刷原版。

【請求項3】 炭素-炭素二重結合がアクリル基、メタクリル基およびアリル基の少なくとも一種である請求項2記載の感熱平版印刷原版。

【請求項4】 付加重合性官能基がエボキシ基、グリジル基の何れかである請求項1記載の感熱平版印刷原版。

【請求項5】 マイクロカプセル化された親油性成分の壁材がウレアーウレタン構造である請求項1記載の感熱平版印刷原版。

【請求項6】 ウレタンウレア壁材の原料として3官能以上のイソシアネート化合物を使用することを特徴とする請求項5記載の感熱平版印刷原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は現像不要で耐刷性に優れたオフセット印刷用ダイレクト感熱平版印刷原版およびその製造方法に関するもの。

## 【0002】

【従来の技術】コンピュータの普及につれ、版材構成とともに種々の平版の製版方法が提案されている。実用面からは、版下からボジ若しくはネガフィルムを作製して平版印刷原版に焼き付ける方法が一般に行われているが、該フィルムを介することなく版下から直接製版する電子写真版や銀塩写真版、あるいは、電子組版、DTP(デスクトップ・パブリッシュメント)で編集・作製された印刷画像情報を、可視画像化することなく、直接版材にレーザー若しくはサーマルヘッドで印字し製版できる、所謂コンピュータ・ツー・プレート(CTP)タイプの平版材が登場するにいたっている。特にCTPタイプの版材は製版工程の合理化と短縮化、材料費節減が可能となることから、CTS化が完了した新聞製作、プリプレス工程がデジタル化された商業印刷等の分野で大いに期待されている。

【0003】かかるCTP版材としては、感光性タイプ、感熱性タイプあるいは電気エネルギーで製版するタイプの版材が知られている。感光性タイプあるいは電気エネルギーで製版する版材は、版価格が従来のPS版に比べ割高となるばかりでなく、その製造装置も大型かつ高価であるため、これらの版材および製版工程は実用化には至っていない。さらに、これらは現像液の廃棄処理の問題も有する。

【0004】感熱性タイプの版材は、社内印刷を始めと

する軽印刷用途に幾つか開発されている。特開昭63-64747号公報、特開平1-113290号公報等には、支持体上に設けられた感熱層に分散させた熱溶融樹脂および熱可塑性樹脂を熱印字により溶融し、加熱部を親水性から親油性に変化させる版材が開示され、米国特許第4034183号、同4063949号明細書には、支持体上に設けられた親水性ポリマーをレーザー照射し親水性基を無くし親油性に転換させる版材が開示されている。しかしながら、これらの版材は、版表面に存在する熱溶融物質によるインキの受容により非画像部が汚れたり、耐刷性が不十分であったり、また、版材設計の自由度が低いという問題があった。

【0005】特開平3-108588号公報、特開平5-8575号公報には、マイクロカプセル化された熱溶融物質と結着性樹脂とからなる感熱記録層を支持体に設け、加熱部を親油性に変化させる版材が開示されている。しかし、これらの版材ではマイクロカプセル化された熱溶融物質から形成される画像が脆弱であって、耐刷性において満足のいくものではなかった。一方、特開昭62-164596号公報、同62-164049号公報には、親水性表面を有する支持体上に活性水素含有バインダーポリマーと共にブロックイソシアネートとからなる記録層を設けた平版印刷原版及びその方法が開示されている。しかし、この版材は、印字後、非印字部分を除去する現像工程が必要である。

【0006】さらに、ダイレクト型平版印刷材料の一つに、親水層の表面に画像部をインキジェットやトナー転写等の外的手段で形成する直描型平版印刷材料がある。特開昭62-1587号公報には、マイクロカプセル化した非反応性の熱溶融性物質を塗布し、加熱印字によりトナー受理層を形成する版材が開示されている。しかし、形成されたトナー受理層に親油性のトナー等を固着して初めて印刷版となるものであり、印字後、画像部が形成されるものではない。このように従来の感熱性平版印刷用の版材は、耐刷力に乏しいか親油性に乏しいため、軽印刷などの用途に限られていた。また、その製版工程において現像工程を要するものもあった。

【0007】そこで特開平07-01849号公報、特開平07-01850号公報、特開平10-6468号公報、特開平10-114168号公報には熱により画像に転換する反応性マイクロカプセルを三次元架橋した親水性バインダー中に分散した形の版材が記載されている。これらの版材は熱モードのダイレクト版材であって、印加工エネルギーとして近赤外線レーザーを用いるために通常の室内での取り扱いが可能であり、また現像が不要するために製版工程を大きく簡略化できる利点がある。しかしながら、これらに記載の版材では印刷部数によっては、画像部の耐刷性が低い場合がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上通り、先行する

技術は、版性能、製版装置、製版作業性、あるいは版材や製版、装置のコストの点で商業レベルでの実施に問題があった。また、反応性マイクロカプセルと親水性バインダーポリマーを利用した現像レスダイレクト平版に於いても、大印刷部数での画像部の耐刷性が十分でない場合があり、また版構成設計上バランスを取るのが困難であるという問題点を有している。

【0009】本発明は、従来のダイレクト型オフセット版材のこれらの問題点を解決することを目的とするものである。即ち、本発明の目的は、高耐刷性、高寸法精度の平版印刷版が得られ、かつ、地汚れのない鮮明な画像の印刷物が得られる平版印刷原版を低価格で供給することである。さらに、製版工程において、現像液などの廃棄物処理の必要な現像工程がなく、専用の大掛かりかつ高価な製版装置を用いなくとも製版できる平版印刷原版およびその製版方法を提供することも本発明の目的である。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決するべく鋭意検討を重ねてきたが、マイクロカプセル外殻に付加重合性官能基を含有させると、高い画像耐刷性を発現することを見だし本発明に至った。すなわち本発明は以下の通りである。

【0011】請求項1に係る感熱平版印刷原版は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する記録層と、支持体と、を有する感熱平版印刷原版において、該マイクロカプセルの壁材が付加重合性官能基を有することを特徴とする。請求項2に係る感熱平版印刷原版は、請求項1記載の感熱平版印刷原版において付加重合性官能基が炭素-炭素二重結合であることを特徴とする。

【0012】請求項3に係る感熱平版印刷原版は、請求項2記載の感熱平版印刷原版において、炭素-炭素二重結合がアクリル基、メタクリル基およびアリル基の少なくとも一種であることを特徴とする。請求項4に係る感熱平版印刷原版は、請求項1記載の感熱平版印刷原版において、付加重合性官能基がエポキシ基、グリシジル基の何れかであることを特徴とする。

【0013】請求項5に係る感熱平版印刷原版は、マイクロカプセル化された親油性成分の壁材がウレアーウレタン構造である請求項1記載の感熱平版印刷原版。請求項6に係る感熱平版印刷原版は、請求項5記載の感熱平版印刷原版において、ウレタン-ウレア壁材の原料として3官能以上のイソシアネート化合物を使用することを特徴とする。

【0014】本発明による画像耐刷性向上の機構は明らかではないが、マイクロカプセル外壁が付加重合性官能基を有している場合、熱により画像部に転換した画像部中でマイクロカプセル内包物だけでなく外壁材も重合する事により、強固な画像部を形成することにより高画像

耐刷性を実現するものと推測される。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の感熱平版印刷原版は大きく分けて記録層(1)と支持体(2)に分けることができるが、まず最初に記録層(1)について説明する。記録層(1)は親水性バインダーポリマー(a)とマイクロカプセル化された親油性成分(b)とから構成される。

【0016】記録層(1)は親水性バインダーポリマー(a)とマイクロカプセル化された親油性成分(b)およびその他の添加剤によって構成される。本発明における親水性バインダーポリマー(a)とは、炭素-炭素結合から構成されるポリマー、または酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子の少なくとも一種で結合された炭素原子もしくは炭素-炭素結合から構成されるポリマー、即ち、ポリ(メタ)アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ(メタ)アクリル酸系、ポリ(メタ)アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系もしくはそれらの複合系のポリマーを基本骨格とし、該構造中に親水性官能基を少なくとも一種類以上含有するポリマーである。

【0017】本発明に言う親水性官能基とは、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基、アミノ基およびこれらの塩、水酸基、ポリオキシアルキレン基を指す。親水性官能基の親水性バインダーポリマー(a)中の割合は、前述の基本骨格の種類と使用する親水性官能基の種類により、それぞれの試料について次に記載するいずれかの方法で実験的に適宜求めていけばよい。すなわち、本発明の親水性バインダーポリマー(a)の親水性は、支持体上に親水性バインダーポリマー(a)を含んでなる感熱平版印刷原版を形成し、実施例に記載する方法で印刷版の作成と印刷試験を行い、印刷用紙へのインキの付着の有無、あるいは、印刷前後の非画像部の用紙の反射濃度差(例えば、大日本スクリーン製造(株)製、反射濃度計DM400)で評価する、又は水-ケロシンを用いた水中油滴法接触角測定法(例えば、協和界面科学製接触角計、型式CA-A)でケロシンが試料に付着するか否かで評価する。

【0018】前者の方法で評価する場合、肉眼で観察し、インキ汚れが認められなければ可、認められれば不可とするか、印刷前後の非画像部の用紙の反射濃度差が0.01未満を可、0.01以上を不可とする。後者の方法で評価する場合、新聞印刷のように低粘度インキを使用する印刷版向けには、試料の上記接触角が約150度より大きいことが必要であり、さらには160度以上が好ましい。印刷前に練ってから使用する高粘度インキを使用する印刷版向けには、約135度より大きいことが必要である。

【0019】親水性バインダーポリマー(a)には本発

明の目的を損なわない範囲で上述の親水性基以外の官能基が結合されてもよい。特に後述する親油成分と化学結合しうる官能基を親水性バインダーポリマー(a)が有していると、画像耐刷性の観点から好ましい。また、親水性バインダーポリマー(a)が窒素、酸素もしくは硫黄を含むルイス塩基部分を有している場合、多価金属原子または多価金属化合物を介して硬化させることが可能になるためさらに好ましい。

【0020】本発明の親水性バインダーポリマー(a)は以下に挙げる三次元架橋構造を1種類以上含んでいてよい。すなわち、カルボキシル基、アミノ基もしくはそれらの塩、水酸基およびエポキシ基などの官能基を有する親水性バインダーポリマー(a)は、これらの官能基を利用し、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基等のエチレン付加重合性不飽和基あるいはシンナモイル基、シンナミリデン基、シアノシンナミリデン基、p-フェニレンジアクリレート基等の環形成基を導入した不飽和基含有ポリマーを得ることができる。これに、必要により、該不飽和基と共重合し得る単官能、多官能モノマーと後述の重合開始剤と無機充填剤、および必要に応じて後述の滑剤とを加え、適当な溶媒に溶解し、ドープを調製する。これを支持体上に塗布し乾燥後あるいは乾燥を兼ねて三次元架橋させる。

【0021】水酸基、アミノ基およびカルボキシル基などの活性水素を含有する親水性バインダーポリマー(a)は、イソシアネート化合物あるいはブロックポリイソシアネート化合物および後述の他の成分と共に活性水素非含有溶剤中に添加しドープを調合し、支持体に塗布し乾燥後あるいは乾燥を兼ねて反応させ三次元架橋させる。

【0022】親水性バインダーポリマー(a)の共重合成分としてグリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基あるいはアミノ基を有するモノマーを用いることができる。グリシジル基を有する親水性バインダーポリマー(a)は、架橋剤として1,2-エタンジカルボン酸、アジピン酸などの $\alpha$ ,  $\omega$ -アルカンもしくはアルケンジカルボン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸、1,2-エタンジアミン、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス-(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコルエーテル等のポリアミン化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のオリゴアルキレンまたはポリアルキレンジカルボン酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリストール、ソルビトール等のポリヒドロキシ化合物を用い、これらとの開環反応を利用して三次元架橋することができる。

【0023】カルボキシル基またはアミノ基を有する親水性バインダーポリマー(a)は、架橋剤として、エチ

レンまたはプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のポリエポキシ化合物を用いたエポキシ開環反応等を利用して三次元架橋することができる。

【0024】親水性バインダーポリマー(a)が、セルロース誘導体などの多糖類、ポリビニルアルコールもしくはその部分酸化物、グリシドールホモもしくはコポリマー、あるいはこれらを含む場合には、これらが含有する水酸基を利用し、前述の架橋反応し得る官能基を導入し、前述の方法により三次元架橋できる。ポリオキシエチレングリコール等の水酸基をポリマー末端に有するポリオールまたはアミノ基をポリマー末端に有するポリアミンと2,4-トリエンジイソシアネート、2,6-トリエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートとから合成した親水性ポリウレタン前駆体に、エチレン付加重合性不飽和基または環形成基を導入して親水性バインダーポリマー(a)とし、前述の方法で三次元架橋できる。

【0025】上記合成された親水性ポリウレタン前駆体が、イソシアネート基末端を有する場合は、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-モノメチロール-(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、桂皮酸および桂皮アルコール等の活性水素を有する化合物と反応させて三次元架橋する。親水性ポリウレタン前駆体が水酸基あるいはアミノ基末端を有する場合は、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレートおよび2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートなどと反応させ三次元架橋する。

【0026】親水性バインダーポリマー(a)が、多塩基酸とポリオール、多塩基酸とポリアミンとから形成されるポリマーの場合は、それらを支持体に塗布後、加熱により三次元架橋化させる。親水性バインダーポリマー(a)が、カゼイン、グルー、ゼラチン等の場合は、これらの水溶性コロイド形成化合物を加熱により三次元架橋させて網目構造を形成してもよい。

【0027】さらに、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびビニルアルコールなどの水酸基含有モノマー、アリルアミンから合成したホモもしくはコポリマー、部分酸化ポリビニルアルコール、セルロース誘導体などの多糖類、グリシドールホモもしくはコポリマー等の、水酸基やアミノ基を含有する親水性ポリマーと一分子中に二個以上の酸無水基を有する多塩基酸無水物とを反応させ、三次元架橋した親水性バインダーポリマー(a)を形成することもできる。この反応で用いる多塩

基酸無水物としては、エチレングリコールービスーアンヒドロトリメリテート、グリセロールートリスーアンヒドロトリメリテート、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン)ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカル酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等を例示できる。

【0028】親水性バインダーポリマー(a)が、末端にイソシアネート基を有するポリウレタンとポリアミンまたはポリオール等の活性水素含有化合物とから形成される場合には、それらの化合物と後述の他の成分とを溶剤中に溶解もしくは分散させ支持体に塗布して溶剤を除去した後、マイクロカプセルが破壊しない温度でキュアリングし三次元架橋させることもできる。この場合、親水性はポリウレタンもしくは活性水素含有化合物のいずれかもしくは両方のセグメント、または側鎖に親水性官能基を導入することにより付与すればよい。親水性を発現するセグメント、官能基としては上記記載の中から適宜選択すればよい。

【0029】本発明において用いられるイソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等が例示できる。

【0030】塗布工程前後のハンドリング時、イソシアネート基が変化するのを防ぐことを目的に、イソシアネート基を公知の方法でブロック化(マスク化)しておくのが好ましい場合もある。たとえば、岩田敬治著「プラスチック材料講座②ポリウレタン樹脂」日刊工業新聞社刊(1974)、頁51-52、岩田敬治著「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊(1987)、頁98、419、423、499、等に記載された方法に従い、酸性亜硫酸ナトリウム、芳香族2級アミン、3級アルコール、アミド、フェノール、ラクタム、複素環化合物、ケトオキシム等を使用し、ブロック化することができる。中でも、イソシアネート再生温度が低い、例えばマロン酸ジエチルやアセト酢酸エチルなどが好ましい。

【0031】前述の非ブロック化あるいはブロック化ポリイソシアネートの何れかに付加重合性不飽和基を導入し、架橋の強化や親油性成分との反応に利用してもよい。本発明の親水性バインダーポリマー(a)において、上述のエチレン付加重合性不飽和基を用いた三次元架橋反応を行う場合は、記録層に公知の光重合開始剤もしくは熱重合開始剤を添加することが反応効率上好まし

い。

【0032】本発明において用いられる光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、キサントン、チオキサントン、クロロキサントン、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、2, 2-ジメチル-2-ヒドロキシアセトフェノン、(2-アクリロイルオキシエチル)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチル臭化アンモニウム、(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム、2-(3-ジメチルアミノ)-2-ヒドロキシプロポキシ)-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オーン-メソクロライド、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、チオフェノール、2-ベンゾチアゾールチオール、2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンズイミダゾールチオール、ジフェニルスルフィド、デシルフェニルスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、ジアセチルジスルフィド、ジボルニルジスルフィドジメトキシキサントゲンジスルフィド、テトラメチルチラムモノスルフィド、テトラメチルチラムテトラスルフィド、ベンジルジメチルジチオカーバメイトキノキサリン、1, 3-ジオキソラン、N-ラウリルピリジニウム等が例示できる。

【0033】これらの中から、製造工程で用いる光源の波長領域に吸収を持ち、ドープを調合する際使用する溶媒に溶解もしくは分散するものを適宜選択すればよい。通常、使用する溶媒に溶解するものが反応効率が高く好ましい。本発明で用いられる光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等がある。この開始剤を用いるときは、架橋反応種としてエポキシ基も併用できる。この場合、前述のエポキシ基含有化合物を架橋剤もしくは、親水性バインダーポリマーとして用いるか、親水性バインダーポリマーにエポキシ基を導入すればよい。

【0034】光二量化反応により三次元架橋させる場合には、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン等、該反応に一般的によく知られた各種増感剤も使用できる。上記以外にも、徳丸克巳他著「増感剤」、2章、4章、講談社刊(1987)、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊、頁62-147(1989)、ファインケミカル、V o 1, 20 N o 4, 16(1991)に記載されている公知の重合開始剤も使用できる。

【0035】上記重合開始剤の添加量は、架橋前のバインダーポリマーに対し、0.01%~20重量%の範囲で使用できる。0.01重量%より少ないと開始剤の効果が発揮されず、20%重量より多いと、活性光線の開始剤による自己吸収のため内部への光の到達が不良とな

り所望する耐刷力を発揮することができなくなることがある。実用的には0.1~10重量%の範囲で開始剤の効果と非画像部の地汚れとのバランスで組成に応じて決定するのが好ましい。

【0036】照射光源としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ等公知のものが使用できる。照射光源からの熱がカプセル破壊の恐れがある場合、冷却しながら照射する必要がある。本発明で用いられる熱重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、2,2-アゾビスイソブチルニトリル、過硫酸塩・亜硫酸水素ナトリウム等の過酸化物、アゾ化合物、レドックス開始剤といった公知のものが使用できる。使用に際しては、マイクロカプセルを破壊する温度より低温で反応させなければならない。熱重合開始剤の使用量は、ドープ溶媒を除いた成分に対し、0.01~10重量%の範囲がよい。0.01重量%より少ないと硬化時間が長くなりすぎ、10重量%より多いとドープ調合中に生じる熱重合開始剤の分解によりゲル化が起こることがある。効果と取扱い性を考慮すると、好ましくは、0.1~5重量%である。

【0037】本発明の親水性バインダーポリマー(a)の架橋度は、使用するセグメントの種類、会合性官能基の種類と量等により異なるが、要求される耐刷性に応じ決めていけばよい。架橋率、即ち架橋間分子量は通常、500~5万の範囲で設定される。500より小さいとかえって脆くなる傾向があり、耐刷性が損なわれ、5万を超えると湿し水で膨潤し、耐刷性が損なわれる場合もある。耐刷性および親水性の両者のバランスを考慮すると、800~3万程度が好ましく、さらには、1000~1万程度が好ましい。

【0038】親水性バインダーポリマー(a)は上述のように規定されるが、なかでも、(メタ)アクリル酸、そのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸、そのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミンおよびそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸、そのアルカリ金属塩およびアミン塩、ビニルスルホン酸、そのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アッショホスホオキシポリオキシエチレンリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミンおよびそのハロゲン化水素酸塩等の、親水性基を有する親水性モノマーの少なくとも一種を用いて合成された、ホモまたはコポリマーは本発明における親水性バインダーポリマー(a)として好適である。また、親水性バインダーポリマーの架橋前の数平均分子量としては1000~200万が好ましく、5000~100万

がより好ましい。分子量が低すぎると記録層の強度が不足して耐刷性が低くなるため好ましくなく、分子量が高すぎると溶液の粘度が高くなるため支持体(2)上への膜形成が困難になるため好ましくない。

【0039】次にマイクロカプセル化された親油性成分(b)について説明する。本発明におけるマイクロカプセル化された親油性成分(b)は付加重合性官能基を有する外殻層と親油性成分を含有する内包物とから構成される。このマイクロカプセルが印字の際の熱により最初のカプセルの形態が破壊されることにより画像部を形成する。カプセルの形態の破壊とは、たとえば、カプセル壁の膨張、圧縮、溶融、化学分解により、親油性成分が放出されたり、記録層最表面に露出したり、カプセル壁材が膨張することにより密度が低下し親油性成分が外殻層を透過して放出される場合等がある。

【0040】本発明における付加重合性官能基とは、イオン反応、ラジカル反応いずれかの反応で付加重合反応を行う官能基を指す。例えば、アクリル基、メタクリル基、アリル基、ビニル基といった炭素-炭素二重結合を有する官能基、エポキシ基グリシジル基、ジオキサン、テトラヒドロフランといった環状エーテルから誘導される開環付加重合反応を用いる官能基等が挙げられる。付加重合性官能基の数は、十分な重合度を確保するという観点から、マイクロカプセル外壁構造の繰り返し単位に対して1%以上が好ましい。その上限は特に制限されないが、200%より多くなると画像部に転換した際に脆くなる場合があるため、200%以下であることがより好ましい。

【0041】親油性成分をマイクロカプセル化する方法は、例えば経営開発センター経営教育部編「マイクロカプセル化の新技術とその用途開発・応用実例」経営開発センター出版部刊(1978)などに記載される公知の方法に従う。たとえば、互いに溶解しない二つの液体の界面で、予め各々の液体に添加してあるリアクタントを重縮合させ、両溶媒に不溶なポリマー膜を形成させ、カプセル膜を作る界面重合法、芯物質の内側または外側のどちらか一方のみからリアクタントを供給し、芯物質の周囲にポリマー壁を形成させるin-situ法、親水性ポリマー溶液中に分散させた疎水性物質の表面に、親水性ポリマーを相分離させ、カプセル膜を作るコンプレックスコアセルベート法、有機溶液系からの相分離法等により行うことができる。中でも、界面重合法、in-situ法が比較的多くの芯物質のカプセル化が行いやすく好ましい。

【0042】たとえば、連続層を水、分散層を油性成分として界面重合法によりウレタン-ウレア壁を合成する場合、活性水素を有するポリヒドロキシ化合物、ポリアミン等の化合物を連続層に溶解し、分散層にポリイソシアネート化合物および親油性芯物質を溶解し、適切な条件で乳化および反応を進行させることによりマイクロカ

ラセル分散液を得ることができる。活性水素を有する化合物を具体的に例示すると、1、2-エタンジアミン、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ビス-(3-アミノプロビル)-ボリエチレングリコールエーテル等のポリアミン化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のオリゴアルキレングリコールまたはボリエチレングリコール、EO/PO共重合体等のポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリストール、ソルビトール等のボリヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0043】またボリイソシアナート化合物としては、2、4-トリレンジイソシアナート、2、6-トリレンジイソシアナート、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1、5-ナフタレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、1、6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ビシクロヘプタントリイソシアナート、トリメチロールプロパントリトリレンジイソシアナート付加物、ポリメチレンボリフェニルボリイソシアネート等が例示できる。

【0044】また、ポリウレタンを油相内部で重合して壁材を形成するのに有用なin-situ法においては、前記ボリイソシアナート化合物と前記ボリヒドロキシ化合物を同時に油相に溶解させておき、この溶液を保護コロイド水溶液に乳化分散し、必要なら昇温し反応させて付加重合性官能基を有するポリウレタン壁材を形成させることができる。油相に溶解させるボリヒドロキシ化合物としては前記ボリヒドロキシ化合物の他にも、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール、これらと他のグリコールとの共重合体などが例示出来る。

【0045】このような外壁を形成する材料は、親油性成分そのものであっても良いし、親油性成分とは異なる材料でカプセル外壁形成してもよい。さらに、生成したカプセル中の親油性成分の形態は、原料状態と異なるものであってもよく、例えば、原料状態が液体であったものが、合成途中で印字による熱で流動しうる程度のゲル状、あるいは高粘稠性体、あるいは固体になったり、逆に固体であったものが合成途中で液体になってもよい。

【0046】上述のように合成されるマイクロカプセル壁材を付加重合性官能基で修飾する方法は以下の通りである。付加重合性官能基は、外壁原料にあらかじめ結合しておいてそののち壁材形成することにより導入してもよいし、まず壁材を形成してから後処理によって表面修飾してもよい。さらに、壁材形成と同時に付加重合性官能基を導入しても差し支えない。特に付加重合性官能基を外壁原料にあらかじめ結合しておく手法で導入する場

合、目的に応じて付加重合性官能基導入量を容易にコントロールできるので特に好ましい。

【0047】例えば、界面重合法においてウレアーウレタン壁を形成する場合、前述の活性水素を有するボリヒドロキシ化合物、ボリアミン等の化合物の一部または全部を、あるいはボリイソシアナート化合物の一部または全部を、付加重合性官能基含有化合物として、カプセル外壁に付加重合性官能基を導入することができる。

#### 【0048】D

炭素-炭素二重結合含有イソシアナート化合物としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、何れかを含有するイソシアナート化合物があるが、さらに具体的には、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアナート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアナートといった(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアナート、(メタ)アクリルイソシアナート、アリルイソシアナート等がある。この中でも安定性、作業性の観点から、(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアナート、アリルイソシアナートが好ましい。また、炭素-炭素二重結合含有イソシアナート化合物としては上記の化合物の他に、前記炭素-炭素二重結合含有ボリヒドロキシ化合物とボリイソシアナート化合物をヒドロキシル基当量/イソシアナート基当量<1の比率で反応させ得られた化合物も例示出来る。特に、ポリメチレンボリフェニルボリイソシアネートのような4官能以上のイソシアネート化合物を炭素-炭素二重結合含有ボリヒドロキシ化合物によって修飾する場合、一定の重合度および架橋度を確保して、なおかつ大量の付加重合性官能基を導入できるため、とくに好ましい。

【0049】炭素-炭素二重結合を含有する活性水素含有化合物としては、例えば、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ジ、トリ、テトラ等のオリゴエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペントエリストールジまたはトリ(メタ)アクリレート、エチレン、ジエチレン等のグリコール化合物のジグリシジルエーテル化物と(メタ)アクリル酸との付加物等が挙げられる。

【0050】in-situ法によりマイクロカプセル合成を行う場合には、前記ボリヒドロキシ化合物と上記炭素-炭素二重結合含有イソシアナート化合物とをヒドロキシル基当量/イソシアナート基当量>1の比率で予め反応させて得られた化合物も使用できる。具体的には、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル

(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ジ、トリ、テトラ等のオリゴエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、ジ、トリ、テトラ等のオリゴプロピレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンギリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールジまたはトリ(メタ)アクリレート；エチレン、ジエチレン、プロピレン、トリプロピレン、ネオペンチル、1、6-ヘキサン、水添ビスフェノールA等のグリコール化合物のジグリシジルエーテル化物と(メタ)アクリル酸との付加物等を前述のイソシアネート化合物に付加させた化合物が例示出来る。

【0051】環状エーテルから誘導された付加重合性官能基導入方法としては、グリシドールを前記イソシアネート化合物と反応させて得られたグリシジル含有イソシアネート化合物を前記の炭素-炭素二重結合含有イソシアネート化合物の代わりに使用する方法、グリシドールそのものを炭素-炭素二重結合含有ヒドロキシ化合物の代わりに使用する方法、グリシドールの他に環状エーテルとヒドロキシル基を有する化合物として、ヒドロキシフラン、ヒドロキシメチルフラン、ヒドロキシオキセタン、ヒドロキシメチルオキセタン等が例示出来る。

【0052】なお、炭素-炭素二重結合含有モノヒドロキシあるいはモノイソシアネート化合物、環状エーテル含有モノヒドロキシ化合物を使用する場合、マイクロカプセル壁の機械的強度が低下するようなら、3官能以上のポリヒドロキシ化合物やポリイソシアネート化合物を併用して外殻形成ポリマーの強度を補強し、所定のレベルに維持するのが好ましい。該外殻構造は内包物を保持する強度を持てばその構造に特に制限はないが、印刷中にせん断が繰り返しかかることから、耐磨耗性に優れる構造が好ましい。ポリウレタン、ポリウレア、ポリ(ウレタン-ウレア)は耐磨耗性に優れ、しかも合成が比較的容易であるため、特に好ましい。

【0053】本発明における親油性成分としては、フェニルイソシアネート、2、4-トリレンジイソシアネート、2、6-トリレンジイソシアネート、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3、3'-ジメチルビフェニル-4、4'-ジイソシアネート、1、5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1、6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシネート、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ポリメチレン-ポリフェニルイソシアネート、ポリメリック-ポリイソシアネート等のイソシアネート；トリメチロールプロパンと1、6-ヘ

キサンジイソシアネートあるいは2、4-トリレンジイソシアネートといった上記ジイソシアネートとの1対3モル付加体等のポリイソシアネート、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートのオリゴマーおよびポリマーなどのイソシアネート化合物；N、N'-メチレンビスアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ビニルピリジン、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N、N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N'-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N'-ジメチルアミノネオペンチル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2ピロリドン、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルミド、パラスチレンスルホン酸およびその塩、グリシジルメタクリレート、メトキシトリエチレンギリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量400)、メトキシポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量1000)、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ル(メタ)アクリレート、フェノキシエチレンギリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチロールトリクロデカンジ(メタ)アクリレート、ジエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量400)、ポリエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量600)、ポリエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量1000)、ポリプロピレンギリコールジ(メタ)アクリレート(PPG数平均分子量400)、2、2-ビス[4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2、2-ビス[4-(メタクリロイルオキシ-ジエトキシ)フェニル]プロパン、2、2-ビス[4-(メタクリロイルオキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパンおよびそのアクリレート体、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネット、ポリエチレンおよびポリプロピレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1、3-ブチレンギリコールジ(メタ)アクリレート、1、6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテト

ラ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート、テトラフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートおよびそのメタクリル体、グリセリンモノおよびジ(メタ)アクリレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートおよびそのメタクリル体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリルモノマー類、これらと単官能(メタ)アクリレートとの組合せ、さらには前述の親水性基を含有する(メタ)アクリレートモノマーとの組合せ; N-フェニルマレイミド、N-(メタ)アクリロキシコハク酸イミド、N-ビニカルバゾール、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、トリアリルイソシアヌレート等の多官能アリル化合物、これらと単官能アリル化合物との組合せ;さらには、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、ビニル基、チオール基、エポキシ基等の反応性基をポリマー分子両末端に含有する1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン、水添加1, 2-ポリブタジエン、イソブレン等の液状ゴム;ウレタン(メタ)アクリレート等の各種テレキーリック性ポリマー;炭素-炭素不飽和基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基含有反応性ワックス;プロビレングリコール-ジグリシジルエーテル、トリプロビレングリコール-ジグリシジルエーテル、ポリプロビレングリコール-ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール-ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン-トリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物等が使用できる。

【0054】さらには、既存のPS版の画像成分として使用されている架橋前の公知の(メタ)アクリルコポリマーやウレタンアクリレート、ジアゾ樹脂も使用出来る。また、合成・天然樹脂として、ポリアミド系、ポリエステル系、アクリル酸エステル系、メタクリル酸エステル系、アクリロニトリル系、ポリウレタン系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフルオロエチレン系、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリスチレン系、ポリブタジエン系、天然ゴム系の他、シリコン、シリコーンアクリル、シリコーンエポキシ、シリコーンアルキッド、シリコーンウレタンのようなシリコーン系ポリマー等が挙げられ、必要に応じて複数種類を用いてよい。

【0055】親油性成分は、室温で固体状、液体状何れでもよい。室温で固体のポリイソシアネート化合物として、例えば、トリデンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレン-ポリフェニルイソシアネ-

ト、ポリメリック-ポリイソシアネート等がある。マイクロカプセル内包物には上述の親油性成分の他に本発明の効果を損なわない範囲で重合開始剤、重合禁止剤、色素、光-熱変換物質その他の種々の添加剤を含有してもよい。例えば、外壁の付加重合性官能基の重合や、親油性成分中に含まれるエチレン付加重合性モノマー、オリゴマーの二重結合反応の重合を促進する目的で熱重合開始剤を用いることができる。熱重合開始剤は、50°C以下で貯蔵しても安定であるものが好ましく、60°C以下で安定であれば、さらに好ましい。

【0056】例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、n-ブチル4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、クメンハイドロパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシソプロビルカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテートなどの過酸化物が挙げられる。熱重合開始剤添加の方法としては、親油性物質と共にマイクロカプセル化してもよいし、開始剤自身をマイクロカプセル化して親油性成分のマイクロカプセル中にカプセル化する形で用いても良く、記録層にそのまま分散させてもよい。親油性成分の硬化は、重合反応だけでなく、親油性成分と親水性バインダーポリマーとの化学結合の際の反応を利用することもできる。

【0057】カプセル外殻表面は、マイクロカプセルが親水層に含有された状態で印刷した際に、非画像部の地汚れが発生しなければ特に限定されるものではないが、親水性であることが好ましい。マイクロカプセルのサイズは、平均10μm以下、高解像力の用途には平均5μm以下が好ましい。カプセル全体に対する親油性成分の割合が低すぎると画像形成効率が低下するので平均0.01μm以上であることが好ましい。

【0058】本発明の記録層(1)中において、親水性バインダーポリマー(a)がルイス塩基部分を含有し、かつルイス塩基部分同士が多価金属原子または多価金属化合物を介して結合されている場合、画像耐刷性および非画像耐刷性が向上するため、好ましい。また、親水性バインダーポリマー(a)だけでなくマイクロカプセル外壁もルイス塩基部分を含有し、かつルイス塩基部分同士が多価金属原子または多価金属化合物を介して結合されている場合、画像耐刷性および非画像耐刷性がさらに向上するため、より好ましい。

【0059】本発明にいうルイス塩基部分とは、窒素、酸素もしくは硫黄を含むルイス塩基構造を指し、具体的には、アミド基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジ

アルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、イソウレイド基、イソチオウレイド基、イミダゾリル基、イミノ基、ウレイド基、エビイミノ基、ウレイレン基、オキサモイル基、オキサロ基、オキサロアセト基、カルバゾイル基、カルバゾリル基、カルバモイル基、カルボキシリ基、カルボキシラト基、カルボイミドイル基、カルボノヒドラジド基、キノリル基、グアニジノ基、スルファモイル基、スルフィナモイル基、スルホアミノ基、セミカルバジド基、セミカルバゾノ基、チオウレイド基、チオカルバモイル基、トリアザノ基、トリアゼノ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾ基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、含窒素複素環、ホルムアミド基、ホルムイミドイル基、3-モルホリニル基、モルホリノ基が挙げられる。

【0060】親水性バインダーポリマー(a)におけるルイス塩基部分の総量は、全モノマーユニットに対して1~200%になるように設定するのが好ましく、50~100%がさらに好ましい。ルイス塩基部分が1%未満の場合は多価金属原子または多価金属化合物による硬化が十分でないため、好ましくない。本発明における多価金属原子とは2価以上の価数をもつする金属原子を指し、具体的にはマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、銅、ストロンチウム、ジルコニウム、すず、鉛などが挙げられる。なかでもジルコニウム、すずは好ましい多価金属原子である。

【0061】また、本発明における多価金属化合物とは上記金属の金属塩、水酸化物、および一部の酸化物などを指す。金属塩としては塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化カルシウム、塩化第一鉄、臭化第一鉄、塩化コバルト、臭化コバルト、塩化第二銅、臭化第二銅、塩化ストロンチウム、臭化ストロンチウム、塩化第一錫、塩化第二錫などの金属ハロゲン化物、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウム、硝酸カルシウム、硝酸第一鉄、硝酸コバルト、硝酸銅、硝酸ストロンチウム、硝酸鉛等の硝酸塩、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸第一鉄、硫酸コバルト、硫酸チタン、硫酸銅等の硫酸塩、酢酸カルシウム、酢酸ジルコニウム、酢酸銅、酢酸鉛等の酢酸塩などの他、炭酸ジルコニウムアンモン、フェロシアン化鉄、フェリシアン化鉄なども用いられる。中でも酢酸ジルコニウム、塩化第一錫、塩化第二錫が特に好ましい。水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、水酸化鉄、水酸化コバルト、水酸化銅、水酸化ストロンチウム、水酸化ジルコニウム、水酸化すず、水酸化鉛などが挙げられる。また、酸化物としては酸化チタン、酸化すず等が例示できる。

【0062】多価金属を記録層に導入する方法としては、まず、親水性バインダーポリマー(a)、マイクロカプセル化された親油性成分(b)を支持体(2)上にコーティングしてから後処理によって供給してもよい

し、あらかじめ親水性バインダーポリマー(a)やマイクロカプセル化された親油性成分(b)に結合させておいてもよい。後処理による多価金属原子または多価金属化合物供給の方法としては、多価金属イオン溶液あるいは多価金属化合物溶液への版の浸漬、多価金属イオン溶液あるいは多価金属化合物溶液の噴霧、および塗布法などが挙げられる。多価金属イオン溶液は上述の多価金属化合物を適当な溶媒に溶解することにより得られる。

【0063】本発明の記録層(1)には、親水性バインダーポリマー(a)、マイクロカプセル化された親油性成分(b)以外の成分として、以下に述べるような増感剤、光-熱変換物質、熱破壊剤、発色剤、反応性物質、親水性調整剤、溶融物吸収剤、滑剤や、その他の添加物を本発明の目的を損なわない範囲で含有することができる。これらの添加剤は、ドープ調合時に添加する方法、親油性成分のマイクロカプセル化の際に同時に包含させる方法、あるいは支持体と親水層の中間にバインダー樹脂と一緒に設ける方法がある。その使用量は用いる添加剤の効果、非画像部の耐刷性、といった観点から決めればよい。

【0064】カプセルの熱破壊促進、親油性成分と該成分と反応する官能基を有する反応物質との反応促進、親油性成分と親水性バインダーポリマーとの反応促進を目的として、増感剤を添加することが出来る。添加により、印字感度の高感度化、耐刷性の向上および高速製版が可能となる。かかる増感剤として、例えばニトロセルロース等の自己分解性物質、置換されたシクロプロパン、キュバン等高歪み化合物がある。

【0065】親油性成分の重合反応触媒も増感剤として使用できる。例えば、親油性成分の反応がイソシアネート基の反応であれば、ジブチルチジラウレート、塩化第二ズズ、アミン化合物等のウレタン化触媒、エポキシ基の開環反応であれば第四級アンモニウム塩等の開環触媒が例示出来る。レーザー印字の場合、用いるレーザーの発光波長領域に吸収帯を有する光-熱変換物質をさらに使用することも出来る。かかる物質としては、例えば、松岡賢著「JOEM ハンドブック2 アブソーピション スペクトル オブ ダイズフロー ダイオード レイザーズ」ぶんしん出版(1990)、シーエムシー編集部「90年代 機能性色素の開発と市場動向」シーエムシー(1990)第2章2:3に記載されているポリメチレン系色素(シアニン色素)、フタロシアニン系色素、ジチオール金属錯塩系色素、ナフトキノン、アントラキノン系色素、トリフェニルメタン系色素、アミニウム、ジインモニウム系色素、アゾ系分散染料、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素等の染料、顔料および色素がある。

【0066】具体的には、N-[4-[5-(4-ジメチルアミノ)-2-メチルフェニル]-2,4-ベンタジエニリデン]-3-メチル-2,5-シクロヘキサジエ

ン-1-イリデン]-N, N-ジメチルアンモニウムアセテート、N-[4-[5-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-ベンテン-4-イン-1-イリデン]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデン]-N, N-ジメチルアンモニウム パークロレート、N, N-ビス(4-ジブチルアミノフェニル)アミノ]フェニル]-アミニウム ヘキサフルオロアンチモネート、5-アミノ-2, 3-ジシアノ-8-(4-エトキシフェニルアミノ)-1, 4-ナフトキノン、N'-シアノ-N-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-1, 4-ナフトキノンジイミン、4, 11-ジアミノ-2-(3-メトキシブチル)-1-オキソ-3-チオキソビロロ[3, 4-b]アントラセン-5, 10-ジオン、5, 16(5H, 16H)-ジアザ-2-ブチルアミノ-10, 11-ジチアジナフト[2, 3-a: 2' 3' -c]-ナフタレン-1, 4-ジオン、ビス(ジクロロベンゼン-1, 2-ジチオール)ニッケル(2:1)テトラブチルアンモニウム、テトラクロロフタロシアニン アルミニウムクロライド、ポリビニルカルバゾール-2, 3-ジシアノ-5-ニトロ-1, 4-ナフトキノン錯体等が例示出来る。

【0067】マイクロカプセルの熱破壊を促進する目的で、親油性成分と共に加熱されると気化または体積膨張しやすい物質をカプセル中に親油性成分と共に入れることができる。例えば、シクロヘキサン、ジイソプロピルエーテル、エチルアセテート、エチルメチルケトン、テトラハイドロフラン、七ーブノール、イソプロパノール、1, 1, 1-トリクロロエタンといった沸点が室温より十分高く、60~100°C付近の炭化水素、ハログン化炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、ケトン化合物がある。

【0068】印字部のみが発色する公知の感熱色素を親油性成分と併用し、印字部の可視化を計ると検版を行ないやすいので好ましい。例えば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランとビスフェノールAなどのロイコ染料および粉碎した顕色剤の組合せ等がある。大河原信他編「色素ハンドブック」講談社刊(1986)等の成書に開示されている感熱色素が使用できる。

【0069】親水性バインダーポリマーとは別に、親油性成分の架橋度を高めるために親油性成分と反応する官能基を有する反応性物質を用いることができる。その添加量は、親水性バインダーポリマーの撓印性、親水性の程度に従い、地汚れを引き起こさない程度の量とする。かかる反応性物質として、例えば、親油性成分の架橋反応がウレタン生成なら水酸基、アミノ基、カルボキシル基を複数個有する化合物、例えばポリビニルアルコール、ポリアミン、ポリアクリル酸、トリメチロールプロパン等が例示できる。

【0070】親水性の調整を目的として、使用する親水性バインダーポリマーおよび親油性成分と反応しない非反応性親水性ポリマーを耐刷性を損なわない範囲で記録層に添加してもよい。サーマルヘッドで印字する場合、加熱により生ずる溶融物がサーマルヘッドに付着するのを防止する目的で溶融物の吸収剤として、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、カオリン、焼成カオリン、加水ハロイサイト、アルミナゾル、ケイソウ土、タルク等公知の化合物を添加することが出来る。

【0071】さらに、版の滑り性向上、版と版とを重ねたときの密着防止を兼ね、ステアリン酸、ミリスチン酸、ジラウリルチオジプロピオネット、ステアリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛等の常温固体の滑剤を記録層に少量添加することが出来る。また、記録層(1)を支持体(2)上にコーティングする際のコーティング性の向上やドープ中のマイクロカプセルの分散性向上を目的として、アルギン酸誘導体のような高分子保護コロイドや界面活性剤などを使用することができる。

【0072】本発明に使用される支持体(2)は、印刷分野に要求される性能とコストを勘案して公知の材料から選択すればよい。多色刷りといった高寸法精度が要求される場合、版胴への装着方式が金属支持体に合わせて出来上がっている印刷機で用いる場合には、アルミニウム、スチール製等の金属支持体が好ましい。多色印刷せず高耐刷性が要求される場合はポリエスチル等のプラスチック支持体、さらに低成本が要求される分野には紙、合成紙、防水樹脂ラミネート或いはコート紙支持体が使用できる。

【0073】また、紙やプラスチックシート上にアルミニウム表面を蒸着もしくはラミネートなどの手段で設けた複合支持体なども使用することができる。支持体と接触する材料との接着性向上のために支持体自身の表面処理を施したものを使用してもよい。プラスチックシートの場合は、コロナ放電処理、プラスト処理等を好ましい方法として挙げることができる。アルミニウムの場合は、小久保定次郎著「アルミニウムの表面処理」(1975年内田老鶴園新社)、大門淑男著「PS版の製版印刷技術」(1976年日本印刷)、米沢輝彦著「PS版概論」(1993年印刷学会出版部)等の公知文献に記載の方法を用いて、脱脂・表面粗面化処理や、脱脂・電解研磨・陽極酸化処理等を施したものを使用することが好ましい。

【0074】本発明の感熱平版印刷原版は、本発明の目的を損なわない範囲で上述の記録層(1)と支持体(2)の間に接着剤層を設けることもできる。接着剤は親水層成分と使用する支持体に合わせ選択・設計する必要がある。山田章三郎監「接着・粘着の事典」朝倉書店刊(1986)、日本接着協会編「接着ハンドブック」日本工業新聞社刊(1980)等に記載のアクリル系、ウレタン系、セルロース系、エポキシ系等接着剤が使用

できる。

【0075】また、本発明の感熱平版印刷原版は本発明の目的を損なわない範囲で上述の記録層（1）表面に薄膜層を設けることもできる。記録層表面に薄膜層を設けると、外部から飛来する汚れ原因物質の受容を抑制し、また残留多価金属イオン発生薬剤を化学的トラップすることによって印刷初期の汚れを大きく減少させることができる。特に、多価金属処理を行った後に長時間放置する場合には、該薄膜層を設けることが好ましい。実用的には乾燥後一定時間を経た版を提供する場合が大多数であることも鑑みれば、該薄膜層を布設することは大いに有用である。

【0076】薄膜層用のポリマーとしては、酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子の少なくとも一種で結合された炭素原子もしくは炭素-炭素結合から構成されるポリマー、即ち、ポリ（メタ）アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ（メタ）アクリル酸系、ポリ（メタ）アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系等もしくはそれらの複合系のポリマー；炭素-炭素結合から構成されるポリマー、または酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子の少なくとも一種で結合された炭素原子もしくは炭素-炭素結合から構成されるポリマー、即ち、ポリ（メタ）アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ（メタ）アクリル酸系、ポリ（メタ）アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系等もしくはそれらの複合系のポリマーであって、該構造中に水酸基、リン酸基、スルホン酸基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種以上含有するポリマー；炭素-炭素結合から構成されるポリマー、または酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子の少なくとも一種で結合された炭素原子もしくは炭素-炭素結合から構成されるポリマー、即ち、ポリ（メタ）アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ（メタ）アクリル酸系、ポリ（メタ）アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系等もしくはそれらの複合系のポリマーであって、該構造中に窒素、酸素もしくは硫黄を含むルイス塩基部分を有するポリマー；および炭素-炭素結合から構成されるポリマー、または酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子の少なくとも一種で結合された炭素原子もしくは炭素-炭素結合から構成されるポリマー、即ち、ポリ（メタ）アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ（メタ）アクリル酸系、ポリ（メタ）アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系等もしくはそれらの複合系のポリマーであって、構

造中に水酸基、リン酸基、スルホン酸基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種以上含有し、更に構造中にルイス塩基部分を有するポリマーが挙げられる。

【0077】ただし、望ましくは記録層との親和性・接着性や、残留する多価金属イオン発生薬剤を化学的にトラップする効果を考慮すると、親水性バインダーポリマー（a）と同種のルイス塩基部分およびリン酸基、スルホン酸基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を有するポリマーが好ましい。該薄膜層用ポリマーの分子量としては、数平均分子量で1000～100万、望ましくは3000～10万程度のものが好ましい。この範囲より低分子量であると親水層自体の脆弱化を招き、また、この範囲より高分子量であると画像形成が妨害され所定の効果が発現しないことがある。

【0078】感熱平版印刷原版に該薄膜層を設ける具体的な方法としては、薄膜層用ポリマーの水溶液あるいは有機溶媒溶液を記録層表面にバーコータやブレードコーナなどで塗布、あるいはスプレーで噴霧、あるいは版を親水性ポリマー溶液に浸漬する方法がある。金属イオン処理を行った直後の記録層は鋭利な力に対しては脆弱になっていることもあるので、非接触的に親水性ポリマー薄膜層用ポリマーの液を供給することが好ましく、この点においてはスプレー方式か浸漬方式が好ましい。また、こうした薄膜層の形成は後述する金属イオン処理工程よりあとに実施される。

【0079】用いられる薄膜層用ポリマーの水溶液あるいは有機溶媒溶液の濃度としては、0.01重量%～50重量%が好ましく、0.1重量%～10重量%の範囲がより好ましい。この範囲より低濃度では記録層表面に存在する薄膜材の量が少なくて、記録層表面の保護あるいは残留多価金属イオン発生薬剤の化学的トラップが十分に行われない場合がある。また、この範囲より高濃度では、薄膜材の量が多くて、画像形成を妨げることがある。本発明において、記録層表面に設ける薄膜層の厚みは0.01～10μmであり、0.1～1μmが好ましい。

【0080】本発明の感熱平版印刷原版を製版するには、電子組版機、DTP、ワードプロセッサー、パーソナルコンピュータ等で作製・編集された文書・画像をサーマルヘッド、熱モードのレーザーを用いて熱モード描画・印字するだけで現像工程は一切行なわず完了する。本発明における熱モード描画・印字とは、熱を直接与える印字や活性光線を吸収させて熱に変換する印字など、熱で画像を形成する描画・印字方式を言う。印字後、カプセルが破壊しない温度で加温（ポストキュア）もしくは版全面に活性光線照射することにより画像部の架橋度を高めることが出来る。後者の方法を実行する場合、親水層中に前述の光重合開始剤や光カチオン重合開始剤とそれによって反応が進む官能基を有する化合物とを、

併用するか親油性成分に該官能基を導入することが必要である。該開始剤、官能基を有する化合物は前述のほか、例えば、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊(1989)、加藤清視編「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会(1985)等の成書に記載の公知のものも使用しうる。

【0081】以上のようにして得られた平版印刷版は、市販のオフセット印刷機にセットし通常の方法で印刷することができる。印刷する際、必要ならば平版印刷版に通常のエッティング処理を施してから印刷することが出来る。

#### 【0082】

【実施例1】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なおマイクロカプセルの粒度測定は粒度分布測定器 HORIBA LA910(堀場製作所製)で測定した。また、薄膜層の厚みはフィルム厚み測定器((株)セイコー製「計太郎」)で測定した。さらに、印刷物のべた部分の反射濃度は反射濃度計(IVI400、大日本スクリーン製造(株)製)にて測定した。

【0083】(1)マイクロカプセル外壁原料の合成  
トリレンジイソシアネート3モル/トリメチロールプロパン1モル付加物(ココナートL、日本ポリウレタン工業(株)製、25重量%酢酸エチル含有物)40gと2-ヒドロキシエチルアクリレート(関東化学(株)、以下2-HEMAと略す)6gを100mlフラスコ中で混合し、フラスコ内の空気を乾燥窒素で置換した後、オイルバスを用いて40°Cに昇温した。溶液の温度が40°Cで安定したのを確認後、シリジンを用いて二ラウリン酸ジ-n-ブチルすず0.1gを加え、3時間30分ウレタン化することにより化合物Aを得た。酢酸エチルを留去したのち1H-NMR測定を行ったところ、この化合物Aはトリレンジイソシアネート3モル/トリメチロールプロパン1モル付加物のイソシアネートのうち33%が2-ヒドロキシエチルアクリレートとウレタン化反応した物質であった。

【0084】(2)マイクロカプセル化した親油成分の作成

(1)で合成した化合物A2.12g、トリレンジイソシアネート3モル/トリメチロールプロパン1モル付加物2.12g、近赤外線吸収色素(日本化薬(株)製 Kayasorb IR-820B)0.93gをグリシジルメタクリレート21.7g中に均一に溶解させて油性成分を調製した。次いで、精製水116.4gに、アルギン酸プロピレングリコールエステル(ダックロイドLF、紀文フードケミファ(株)製、数平均分子量:2×105)3.6g、ポリエチレングリコール(PEG 400、三洋化成(株)製)2.91gを溶解した水相を調製した。上記油性成分と水相をホモジナイザーを用いて6000rpmで室温下混合乳化した後、この乳

化分散液を容器ごと60°Cに加温したウォーターバス中に移し500rpmで3時間攪拌して、平均粒径2μmのマイクロカプセルAを得た。得られたマイクロカプセル反応溶液は遠心分離ののち水洗を3回繰り返し、精製した。合成されたマイクロカプセルの外殻を1H-NMR分析したところポリエチレングリコールの繰り返し単位と化合物Aおよびトリレンジイソシアネート3モル/トリメチロールプロパン1モル付加物の繰り返し単位の合計に対してメタクリル基が5%結合されていることが確認された。

#### 【0085】(3)感熱平版印刷原版の作成

陽極酸化を施したアルミニウム板(厚さ0.24mm、310mm×458mm)上に、ポリアクリル酸(ジュリマーAC10MP、日本純薬(株)製、数平均分子量:8×104)の10重量%水溶液:80.0重量部、マイクロカプセルA水分散液(マイクロカプセル濃度6.5重量%):38.4重量部、アルギン酸プロピレングリコールエステル(ダックロイドLF、紀文フードケミファ(株)製)の3重量%水溶液:10.0重量部の割合で配合し調製したドープをバーコーター(ロッド20番)で塗布し、一晩室温で風乾し感熱平版印刷材料を得た。次に、この版を塩化第二すず五水和物(東京化成(株)製)の5重量%水溶液1.5リットル中に3分間浸漬後、精製水(和光純薬(株)製)1リットルを用いて6分間水洗した。更に、これをポリアクリル酸(ジュリマーAC10P、日本純薬(株)製、数平均分子量:5×103)の0.5重量%水溶液中に1分間浸漬した後、垂直に立てて24時間室温で風乾して感熱平版印刷原版Aを作成した。記録層の厚みは2.5μm、親水性ポリマー薄膜層の厚みは0.2μmであった。

#### 【0086】(4)平版印刷版の作成及び印刷

(3)で作成した感熱平版印刷原版Aに、電子組版装置と接続した、1W半導体レーザー素子搭載の印字装置で印刷画像を熱印字し、次いで版全面をケミカルランプで6J/cm<sup>2</sup>照射した。この版をトリミングし、オフセット印刷機(ハマダ印刷機械株式会社製、HAMADA 611XL)に装着し上質紙に対し印刷した(用いたインキは大日本インキ工業(株)製のGEOS-Gで、湿し水は富士写真フィルム(株)製のEU-3を100倍希釈したもの)。その結果5万部を過ぎても5%ハイライトの網点にかけはなく、鮮明に印刷できた。また、ベタ画像部の反射濃度(OD)は1.20であった。この結果を表1に示した。

#### 【0087】

【実施例2】実施例1の親水性バインダーポリマーをポリアクリル酸(ジュリマーAC10MP)からポリアクリルアミド(数平均分子量3×105)にかえた他は実施例1(1)(2)(3)(4)と同様の手順で印刷版の作成と印刷評価を行ったところ、5万部を過ぎても5%ハイライトの網点にかけはなく、鮮明に印刷できた。

また、ベタ画像部の反射濃度(OD)は1.20であった。この結果を表1に示した。記録層の厚みは2.6μm、親水性ポリマー薄膜層の厚みは0.2μmであった。

## 【0088】

【実施例3】(1)親水性バインダーポリマーの合成  
セバラブルフラスコ中にアクリル酸248.5重量部、トルエン2000重量部を計量し、室温で攪拌しながらアゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略記する)2.49重量部をトルエン24.9重量部に溶解し、徐々に滴下し加えた。その後、60℃に昇温し3時間攪拌した。生成して沈殿した重合体を沪過しトルエン約2リットルで洗浄し、80度で大凡乾燥した後、さらに恒量になるまで真空乾燥し一次ポリマー235重量部を得た。次いで、セバラブルフラスコ中に蒸留水355重量部中に、一次ポリマー35.5重量部を溶解させた。乾燥空気をフラスコに流しながら、グリシジルメタクリレート2.84重量部と2,6-ジーテーブチル-p-クレゾール(以下、BHTと略記する)0.1重量部とトリエチルベンジルアンモニウムクロライド1重量部からなる液を滴下ロートからフラスコ内を攪拌しながら30分間かけて添加した。添加終了後、徐々に昇温し80℃で1時間攪拌した時点で所定の酸化になった。内容物を冷却し、アセトン中でポリマーを単離し、さらにアセトンでポリマーを揉み洗いした。その後、室温で真空乾燥しポリマーBを得た(NMR法によるグリシジルメタクリレート導入率:2.2%)。GPC測定による数平均分子量は $6 \times 10^4$ であった。

## 【0089】(2)平版印刷版の作成及び印刷

実施例1の親水性バインダーポリマーをポリアクリル酸(ジュリマーAC10MP)からポリマーBにかえた他は実施例1(1)(2)(3)(4)と同様の手順で印刷版の作成と印刷評価を行ったところ、5万部を過ぎても5%ハイライトの網点にかけはなく、鮮明に印刷できた。また、ベタ画像部の反射濃度(OD)は1.20であった。この結果を表1に示した。記録層の厚みは2.5μm、親水性ポリマー薄膜層の厚みは0.2μmであった。

## 【0090】

【実施例4】(1)マイクロカプセル外壁原料の合成  
トリレンジイソシアネート3モル/トリメチロールプロパン1モル付加物(コロネットL、日本ボリウレタン工業(株)製、25重量%酢酸エチル含有物)20gとグリセリンジメタクリレート(ライトエステルG101P:共栄社化学(株))4.5gを100mlフラスコ中で混合し、フラスコ内の空気を乾燥窒素で置換した後、オイルバスを用いて40℃に昇温した。溶液の温度が40℃で安定したのを確認後、シリジンを用いて二ラウリン酸ジーテーブチルすず0.1gを加え、2時間ウレタン化することにより化合物Cを得た。酢酸エチルを

留去したのち<sup>1</sup>H-NMR測定を行ったところ、この化合物Cはトリレンジイソシアネート3モル/トリメチロールプロパン1モル付加物のイソシアネートのうち35%がグリセリンジメタクリレートとウレタン化反応した物質であった。

## 【0091】(2)平版印刷版の作成及び印刷

実施例1の化合物Aを化合物Cにかえた他は実施例1

(2)(3)(4)と同様の手順で印刷版の作成と印刷評価を行ったところ、5万部を過ぎても5%ハイライトの網点にかけはなく、鮮明に印刷できた。また、ベタ画像部の反射濃度(OD)は1.20であった。この結果を表1に示した。マイクロカプセルの平均粒径は3μm、外壁材の繰り返し単位に対するメタクリル基の割合は10%、記録層の厚みは3.9μm、親水性ポリマー薄膜層の厚みは0.2μmであった。

## 【0092】

【実施例5】(1)マイクロカプセル外壁原料の合成  
ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(ミリオネートMR400、日本ボリウレタン工業(株)製、以下ミリオネートと略す)67.5gと2-HEMA(関東化学(株))13.4gを200mlフラスコ中で混合し、室温下で3時間ウレタン化することにより化合物Dを得た。<sup>1</sup>H-NMRによりミリオネート中のイソシアネートのうち10%が2-HEMAによって変性されていることが確認された。

## (2)平版印刷版の作成及び印刷

実施例1の化合物Aを化合物Dにかえた他は実施例1

(2)(3)(4)と同様の手順で印刷版の作成と印刷評価を行ったところ、5万部を過ぎても5%ハイライトの網点にかけはなく、鮮明に印刷できた。また、ベタ画像部の反射濃度(OD)は1.20であった。この結果を表1に示した。マイクロカプセルの平均粒径は1.9μm、外壁材の繰り返し単位に対するメタクリル基の割合は10%、記録層の厚みは2.4μm、親水性ポリマー薄膜層の厚みは0.2μmであった。

## 【0093】

【比較例】(1)マイクロカプセル化した親油成分の作成

トリレンジイソシアネート3モル/トリメチロールプロパン1モル付加物(コロネットL、日本ボリウレタン工業(株)製、25重量%酢酸エチル含有物)4.24g、近赤外線吸収色素(日本化薬(株)製 Kayas orb IR-S20B)0.93gをグリシジルメタクリレート21.7g中に均一に溶解させて油性成分を調製した。次いで、精製水116.4gに、アルギン酸プロピレングリコールエステル(ダックロイドLF、紀文フードケミファ(株)製、数平均分子量:2×105)3.6g、ポリエチレングリコール(PEG 400、三洋化成(株)製)2.91gを溶解した水相を調製した。続いて、上記油性成分と水相をホモナイザーを

いて6000 rpmで室温下混合乳化した後、この乳化分散液を容器ごと60°Cに加温したウォーターバス中に移し500回転で3時間攪拌して、平均粒径2μmのマイクロカプセルEを得た。

#### 【0094】(2) 平版印刷版の作成及び印刷

実施例1のマイクロカプセルAをマイクロカプセルEにかえた他は実施例1(3)(4)と同様の手順で印刷版の作成と印刷評価を行い5万部印刷時点での印刷物を解

析したところ、5%ハイライトの網点にかけが発生しており、階調の低い部分の画像が不鮮明であった。また、ベタ画像部の反射濃度(OD)は1.20であった。この結果を表1に示した。マイクロカプセルの平均粒径は1.9μm、記録層の厚みは2.4μm、親水性ポリマー薄膜層の厚みは0.2μmであった。

#### 【0095】

【表1】

印刷評価結果一覧

	5000部印刷後画像耐刷性		
	べた画像濃度 OD	画像鮮明度 目視判定	5%網点欠損
実施例 1	1.2	鮮明	なし
2	1.2	鮮明	なし
3	1.2	鮮明	なし
4	1.2	鮮明	なし
5	1.2	鮮明	なし
比較例	1.2	一部不鮮明	あり

#### 【0096】

【発明の効果】本発明によって、画像耐刷性の高い平版印刷版、およびそれを製造可能な平版印刷原版を提供することができる。本発明の感熱平版印刷原版は、その非画像部が主として親水性ポリマーで形成されているた

め、本発明の製版工程では現像が不要であることから、現像液の管理、廃液の処理といった作業を必要とせず、作業効率、コスト削減を図ることが可能になる。また、製版装置もコンパクトに出来、装置価格も低く設計出来ることから、産業上、大いに有用である。